

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-331033

(43)Date of publication of application : 19.12.1995

(51)Int.Cl.

C08L 63/00  
C08K 3/32  
C08K 3/38  
C08K 5/3477  
C08K 5/49  
C08L 23/00  
C08L 33/06  
C08L 53/00  
C08L 61/06

(21)Application number : 06-133427

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 15.06.1994

(72)Inventor : TERAU MASARU

YANAGISAWA KENICHI

(54) TOUGH EPOXY RESIN COMPOSITION GOOD IN FLAME RETARDANCY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a tough epoxy resin composition, having a high level of flame retardancy without bleeding to the surface of a molding, good in flame retardancy and heat cycling resistance and capable of providing the molding without emitting corrosive gases or toxic gases in processing or burning.

CONSTITUTION: This epoxy resin composition is obtained by blending (A) 100 pts.wt. epoxy resin with 5-100 pts.wt. melt reactional product of (B) one or more modified resins selected from a polyolefin-based resin, a niodified hydrogenated block copolymer, a modified block terpolymer or a modified acrylic resin modified with functional groups having an affinity or the reactivity with the epoxy resin (A) and (C) the following nonhalogen-based flame retardant compounds with the one or more nonhalogen-based flame retardant compounds (C) selected from a phenol resin, a phosphorus-based, a nitrogen-based and a boron-based compounds (C) and melt kneading the resultant blend.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

resin (A) 100 weight section.

[0005] If the epoxy resin used as a (A) component of this invention is in 1 molecule with the compound which has two or more epoxy groups, anything can be used for it, for example, it has the bisphenol A mold epoxy resin, a novolak mold epoxy resin, cycloaliphatic epoxy resin, etc., and a kind of these epoxy resins or two sorts or more are used.

[0006] The modified resin which is the (B) component of this invention is a serious, important component with the work which improves the shock resistance which falls when a non halo fire retardancy compound is blended with an epoxy resin, a fluidity, and a shaping appearance. As modified resin (B) of this invention, the specific thermoplastics which has functional groups, such as an epoxy group or a carboxylic anhydride radical, is used suitably. The modified resin which contains an epoxy group in the intramolecular used by this invention It is what does not limit and is marketed especially. The copolymer or ethylene acrylic-acid copolymer of ethylene and glycidyl methacrylate, An ethylene methacrylic-acid copolymer, an ethylene acrylate copolymer, The 3 yuan copolymer of an ethylene methacrylate copolymer and glycidyl methacrylate, The propylene, epoxidation styrene-ethylene butylene-styrene block copolymer which carried out the graft of the glycidyl methacrylate, An epoxidation styrene-ethylene propylene-styrene block copolymer, epoxidation methacrylate-Butadiene Styrene, an epoxidation methyl acrylate, etc. are illustrated. Especially the modified resin that contains a carboxylic anhydride radical in the intramolecular used by this invention is not limited, it is marketed, and the copolymer of ethylene and a maleic anhydride or an ethylene acrylic-acid copolymer, an ethylene methacrylic-acid copolymer, an ethylene acrylate copolymer, an ethylene methacrylate copolymer and the 3 yuan copolymer of a maleic anhydride, a maleic-anhydride denaturation styrene-ethylene butylene-styrene block copolymer, a maleic-anhydride denaturation styrene-ethylene propylene-styrene block copolymer, etc. are illustrated. In the modified resin (B) of this invention, polyolefine system resin, thermoplastic elastomer, etc. which do not have a functional group may be used together by 50% or less of within the limits.

[0007] Especially the phenol resin used as a (C) component of this invention is what does not limit and is marketed. FE Norians and formalin for example, the mole ratio of formaldehyde/phenols It teaches a reaction vessel at a rate of a compounding ratio which is set to 0.5-1.0. Further Oxalic acid, After [ which added the catalyst of a hydrochloric acid, a sulfuric acid, toluenesulfonic acid, etc. ] carrying out afterbaking and performing a suitable time amount reflux reaction, since the separated water is removed, it can vacuum-dehydrate or standing dehydrate, and can obtain by the water which remains further, and the method of removing unreacted phenols. the copolycondensation phenol resin obtained by using these resin or two or more raw material components is independent -- or two or more sorts are combined and it is used. Lynn and nitrogen which are used as a (C) component of this invention, and especially a boron system compound are not limited, generally it is marketed, and what has a hydroxyl group, a carboxyl group, an acid-anhydride radical, and an amino group, for example is suitably used as a functional group. As an example of a compound, guanidine system derivatives, such as melamine system derivatives, such as boron system compounds, such as the Lynn system compounds, such as polyphosphoric acid, ammonium polyphosphate, an amino group, a hydroxyl group, or carboxyl group content phosphoric ester, a boric acid, and boric-acid zinc, a melamine or a melamine SHIANU rate compound, melamine phosphate, and melamine borate, guanidine or guanidine sulfamate, and guanidine phosphate, etc. are mentioned.

[0008] Especially the inorganic hydrate used as a (D) component of this invention is not limited, and is marketed. For example, a magnesium hydroxide, an aluminum hydroxide, a calcium hydroxide, etc. are mentioned. And it is desirable to carry out 80- melting reactant [ with 20% of the weight of a non halogen system fire retardancy compound (C) ] 5 - 100 weight sections, and inorganic hydrate (D) 30-160 weight section combination to the epoxy resin (A) 100 weight section as the addition with 20 - 80% of the weight of modified resin (B). If an addition does not have fire-resistant effectiveness under at 30 weight sections and exceeds the 160 weight sections, a moldability will worsen.

[0009] The modified resin (B) used as a (E) component by this invention and especially the catalyst that promotes a reaction with a non halogen system fire retardancy compound (C) are not limited, it is marketed, and triphenyl phosphine etc. is mentioned with a dimethyl imidazole, amines, and its derivative at imidazole derivatives with diazabicyclo UNDENZEN, dimethyl benzylamine, organic phosphines, and the derivative of those.

[0010] The epoxy resin constituent of this invention carries out the package injection of the non halogen system fire retardancy compound of the epoxy resin of the (A) component, the modified resin of the (B) component, and the (C) component. With a pressurized kneader, a Banbury mixer, etc. 100-200 degrees C, Beforehand, after 300 degrees C carries out melting kneading for 10- 30 minutes, although obtained by the approach of adding the epoxy resin of the 100 - (A) component, and carrying out melting kneading further, the non halogen system fire retardancy compound of the modified resin of the approach of carrying out melting kneading for 10 - 30 minutes, or the (B) component, and the (C) component Latter one is desirable in order to mix alternatively the non halogen system fire retardancy compound of the (C) component with the modified resin of the (B) component. In the epoxy resin constituent of this invention, the melting reactant of the modified resin of the (B) component and the non halogen system fire retardancy compound of the (C) component must be blended in the range of the 5 - 100 weight section to the epoxy resin 100 weight section of

the (A) component. (B) If the melting reactant of the modified resin of a component and the non halogen system fire retardancy compound of the (C) component is less than 5 weight sections, fire retardancy and a shock-proof improvement effect will become inadequate, and if it exceeds the 100 weight sections, a fluidity will fall. (B) The rate of a compounding ratio of the modified resin of a component and the non halogen system fire retardancy compound of the (C) component has desirable within the limits of 80:20-20:80. (C) If the rate of the non halogen system fire retardancy compound of a component exceeds 80wt(s)%, shock-proof improving will become inadequate, and if less than 20wt%, a fire-resistant improvement effect will become inadequate. Moreover, if modified resin (B) and the catalyst (E) which promotes a reaction with a non halogen system fire retardancy compound (C) are less than the 0.01 weight section, the effectiveness which promotes a reaction will become inadequate, and even if it exceeds 5 weight sections, the effectiveness seldom changes.

[0011] Thus, although the epoxy resin constituent of this invention has the effectiveness of improving fire retardancy and shock resistance, without causing most falls of the property of the epoxy resin of the (A) component Since it becomes the form where the (C) component was wrapped in the (B) component as the reason when the non halogen system fire retardancy compound of the modified resin of the (B) component and the (C) component reacted, bleeding is prevented. Moreover, when the epoxy resin of the (A) component and the modified resin of the (B) component react further The compound which has the compatibility-ized function to have the component which has compatibility in the component which has compatibility in an epoxy resin (A) in a monad, and modified resin (B) generates. It thinks because the non halogen system fire retardancy compound of the (C) component with good fire retardancy wrapped in modified resin (B) effective in toughening resin softly in an epoxy resin was enabled to carry out micro distribution. According to an application and the purpose, impact-proof amelioration agents, such as reinforcing agents, such as other compounding agents, for example, a silica, talc, a mica, a calcium carbonate, an inorganic bulking agent like a WARASU night, a coupling agent or a glass fiber, and carbon fiber, a fire-resistant assistant, an antielectric agent, a stabilizer, a pigment, a release agent, and an elastomer, etc. can be further blended with the epoxy resin constituent of this invention. The epoxy resin constituent of this invention is easily processed into mold goods by the processing approach used for the usual epoxy resin mold goods, for example, injection molding, extrusion molding, etc.

[0012]

[Example] Although an example explains this invention below, this is mere instantiation and this invention is not limited to this.

(Examples 1-4, examples 1-6 of a comparison) As the manufacture approach, the package injection of an epoxy resin (A) (modified resin B) non halogen system fire retardancy compound (C) and the inorganic hydrate (D) was carried out, and 150 degrees C of modified epoxy resins were obtained by carrying out melting kneading for 30 minutes by the kneader. Thus, after blending a curing agent with the obtained modified epoxy resin, it fully mixed, and the molding material was obtained by grinding, after carrying out roll kneading and cooling at further 80-100 degrees C. It fabricated with the transfer-molding machine (for [ 150 degrees-C / of process conditions /, and setting-time ] 2 minutes), postcure of this ingredient was carried out for 30 minutes at 150 degrees C after that, and the sample for evaluation was created. about the moldings, it was alike, it attached and evaluation of a combustion test, a thermo cycle, and a shaping appearance was performed. A combustion test is Underwriters Laboratories. It is the result of measuring according to the insurance criterion UL94 (less than 10 Second [ of O:Burn time ] \*\*: 10 second [ or more ] combustion x: total destruction by fire) of a shrine. about thermo-cycle nature, the 25x25x3mm copper plate was embedded on the base of 30x25x5mm mold goods, it put into the thermostat (-40 degrees C and +200 degrees C) every [ each / 30 ], and the resin crack after 100 cycle \*\*\*\*\* was investigated. Moreover, the shaping appearance was judged visually. These combination and an evaluation result are as in Table 1 and 2.

[0013] (Examples 5-8, examples 7-10 of a comparison)

\* When a melting reaction was beforehand carried out by combination shown in example of manufacture 1 table 3 in the case of carrying out a melting reaction beforehand, it obtained by carrying out a package injection and making a pressurized kneader carry out the melting reaction of predetermined modified resin (B) and the 150-300 degrees C (C) of the non halogen system fire retardancy compounds for 10- 30 minutes. Thus, after blending a curing agent with the obtained reactant at an epoxy resin, it fully mixed, and the molding material was obtained by grinding, after carrying out roll kneading and cooling at further 80-100 degrees C. It evaluated like the example 1 after that, and the result was shown in Table 5 and 6.

(Examples 9-13, examples 11-15 of a comparison)

\* When a melting reaction was beforehand carried out by combination shown in example of manufacture 2 table 4 in the case of carrying out a melting reaction beforehand, it obtained by carrying out a package injection and making a pressurized kneader carry out the melting reaction of a (modified resin B) non halogen system fire retardancy compound (C) and the 150-300 degrees C (E) of the catalysts for 10- 30 minutes. Thus, after blending a curing agent with the obtained reactant at an epoxy resin, it fully mixed, and the molding material was obtained by grinding, after

carrying out roll kneading and cooling at further 80-100 degrees C. It evaluated like the example 1 after that, and the result was shown in Table 7 and 8. The reaction of modified resin (B) and a non halogen system fire retardancy compound (C) was checked by difference of the infrared-absorption-spectrum peak intensity of the epoxy group in reaction order and a maleic-anhydride radical.

[0014] (A) As an epoxy resin of a component, the cresol novolak mold epoxy resin (EP-1: Nippon Kayaku Co., Ltd. make EOCN 1020) and the bisphenol A mold epoxy resin (EP-2: Epicoat 1055 made from oil-ized Shell Epoxy) were used.

(B) As a component, he is the epoxy denaturation polyolefin resin bond first. 20M[EP-PO;] by Sumitomo Chemical Co., Ltd., maleic-anhydride denaturation styrene-ethylene butylene-styrene block-copolymer tough tech M-1913 [MAH-SEBS; Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make] was used.

(C) straight as a component -- phenol novolak resin [PN -- SUMIRAITOREJIN PR-51470made from; Sumitomo DEYUREZU], amino-group content phosphoric ester [AA-1000 Nippon Soda Co., Ltd. make], hydroxyl-group content phosphoric ester [the product made from CR-757 Daihachi Chemistry], and a phosphoric-acid melamine [made in MPP-A Sanwa Chemical] were used.

(D) The magnesium hydroxide and the aluminum hydroxide were used as a component.

(E) Triphenyl phosphine (TPP) was used as a component.

Moreover, the dicyandiamide (DICY) was used as a curing agent of a modified epoxy resin.

[0015]

Table 1 Fruit \*\* Example 1 2 3 4 Combination (weight section)

EP-1 100 100 EP-2 100 100 PN 21 16 25 9 EP-PO 9 25 MAH-SEBS 24 21 Magnesium hydroxide 100 100 Aluminum-hydroxide 100 100 DICY 3 3 3 3 Property UL94 The 1st time lights. O O O O 2nd ignition O O O O Melting drop Nothing Nothing Nothing Nothing Thermo-cycle sex test 0/20 1/20 1/20 0/20 Shaping appearance O O O O [0016]

Table 2 Ratio \*\* Example 1 2 3 4 5 6 Combination (weight section)

EP-1 100 100 100 EP-2 100 100 100 PN 40 90 2 EP-PO 40 20 MAH-SEBS 2 Magnesium hydroxide 100 100 100 Aluminum hydroxide 100 100 100 DICY 3 3 3 3 3 3 Property UL94 1st ignition x x O x O x 2nd ignition x x x x x x A melting drop \*\* \*\* Nothing \*\* Nothing \*\* Thermo-cycle sex test 20/20 20/20 20/20 2/20 19/20 14/20 Shaping appearance O O \*\* O x O [0017]

Table 3 \*\* \*\* Object A B C D Combination (weight section)

EP-PO 80 80 MAH-SEBS 60 60 PN 20 20 40 40 TPP 0.1 0.1 PX-201 30 Boric acid 30 [0018]

Table 4 \*\* \*\* Object E F G H I Combination (weight section)

EP-PO 50 50 50 MAH-SEBS 40 40 AA-100 50 CR-757 50 50 MPP-A 60 60 PN 20 20 TPP 1 1 1 [0018]

Table 5 Fruit \*\* Example 5 6 7 8 Combination (weight section)

EP-1 100 100 EP-2 100 100 Reactant A 20 Reactant B 20 Reactant C 40 Reactant D 40 Magnesium hydroxide 100 100 aluminum hydroxides 100 100 DICY3 3 3 3 Property UL94 The 1st time lights. O O O O The 2nd time lights. \*\* O O O Melting drop Nothing Nothing [ ] Nothing Nothing Thermo-cycle sex test 0/20 0/20 0/20 0/20 Shaping appearance O O O O [0019]

Table 6 Ratio \*\* Example 7 8 9 10 Combination (weight section)

EP-1 100 100 EP-2 100 100 Reactant A 2 Reactant B 110 Reactant C 110 Reactant D 2 Magnesium hydroxide 100 100 Aluminum hydroxide 100 100 DICY 3 3 3 Three properties UL94 The 1st time lights. O x x O 2nd ignition O x x O A melting drop Nothing \*\* \*\* Nothing Thermo-cycle sex test 12/20 19/20 20/20 16/20 Shaping appearance \*\* O O \*\* [0020]

Table 7 Fruit \*\* Example 9 10 11 12 13 Combination (weight section)

EP-1 100 100 100 EP-2 100 100 Reactant E 30 Reactant F 30 Reactant G 30 Reactant H 30 Reactant I 30 DICY 3 3 3 3 Property UL94 The 1st time lights. O O O O O The 2nd time lights. \*\* \*\* \*\* \*\* A melting drop Nothing Nothing Nothing Nothing Thermo-cycle sex test 0/20 0/20 1/20 0/20 0/20 Shaping appearance O O O O [0021]

Table 8 Ratio \*\* Example 11 12 13 14 15 Combination (weight section)

EP-1 100 100 EP-2 100 100 100 Reactant E 3 Reactant F 110 Reactant G 3 Reactant H 110 Reactant I 110 DICY 3 3 3 3 3 Property UL94 The 1st time lights. x x x O O The 2nd time lights. x x x O O A melting drop \*\* \*\* \*\* Nothing Nothing Thermo-cycle sex test 20/20 17/20 20/20 16/20 19/20 Shaping appearance O \*\* \*\* O O [0022] The epoxy resin constituent of this invention is a new ingredient with which fire retardancy and shock resistance have been improved notably, with the description of an epoxy resin maintained so that clearly from a table. That is, there is no bleeding on the front face of mold goods, and it has advanced fire retardancy, and thermo-cycle-proof nature is good, the mold goods which do not have generating of corrosive gas or harmful gas at the time of processing and combustion, either are obtained, and the epoxy resin constituent with tough and good fire retardancy of this invention is an epoxy resin constituent with tough and good fire retardancy.

---

[Translation done.]

## \*NOTICES\*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1] The polyolefine system resin which denaturalized to the epoxy resin (A) 100 weight section by the functional group which has an epoxy resin (A) and the following non halogen system fire retardancy compound (C), compatibility, or reactivity in intramolecular, The denaturation object of the hydrogenation block copolymer which hydrogenates the block copolymer which consists of a polymer block which makes a subject the polymer block and at least one conjugated diene compound which make a subject at least one vinyl aromatic compound, and is obtained, Acrylic resin The block made into a subject, and at least one conjugated diene compound One or more sorts of modified resin (B) and phenol resin which were chosen from the denaturation object of the 3 yuan block copolymer which consists of a polymer block which makes a subject the polymer block made into a subject, and at least one vinyl aromatic compound, or the denaturation object of acrylic resin, Lynn, nitrogen, The epoxy resin constituent characterized by blending the melting reactant 5 with one or more sorts of non halogen system fire retardancy compounds (C) chosen from boron system compounds - the 100 weight sections, and coming to carry out melting kneading.

[Claim 2] The epoxy resin constituent according to claim 1 which carries out 80- melting reactant [ with 20% of the weight of a non halogen system fire retardancy compound (C) ] 5 - 100 weight sections, and inorganic hydrate (D) 30-160 weight section combination with 20 - 80% of the weight of modified resin (B), and is characterized by coming to carry out melting kneading to the epoxy resin (A) 100 weight section.

[Claim 3] The imidazole derivatives which promote the reaction of modified resin (B) and a non halogen system fire retardancy compound (C) to the epoxy resin (A) 100 weight section to the constituent of modified resin (B) and 80 - 20% of the weight of a non halogen system fire retardancy compound (C) 20 - 80% of the weight, The epoxy resin constituent according to claim 1 which it comes to blend at least 1 or more sorts of catalyst (E) 0.01- 5% of the weight chosen from amines and its derivative, organic phosphines, and the derivative of those and which carries out melting reactant 5-100 weight section combination, and comes to carry out melting kneading.

[Claim 4] As opposed to the epoxy resin (A) 100 weight section As opposed to the constituent of 20 - 80% of the weight of modified resin (B), and 80 - 20% of the weight of a non halogen system fire retardancy compound (C) The epoxy resin constituent according to claim 2 which carries out catalyst (E) 0.01- melting reactant [ which it comes to blend 5% of the weight ] 5 - 100 weight sections, and inorganic hydrate (D) 30-160 weight section combination which promotes the reaction of epoxy modified resin (B) and a non halogen system fire retardancy compound (C), and comes to carry out melting kneading.

[Claim 5] The epoxy resin constituent according to claim 1, 2, 3, or 4 whose epoxy resin (A) is the bisphenol A mold epoxy resin or a novolak mold epoxy resin.

[Claim 6] The epoxy resin constituent according to claim 1, 2, 3, 4, or 5 whose functional group of modified resin (B) is an epoxy group or a carboxylic anhydride radical.

[Claim 7] The epoxy resin constituent according to claim 1, 2, 3, 4, 5, or 6 characterized by the indispensable component of a non halogen system fire retardancy compound (C) being phenol novolak resin.

[Claim 8] The epoxy resin constituent according to claim 1, 2, 3, 4, 5, or 6 characterized by the indispensable components of a non halogen system fire retardancy compound (C) being phosphoric ester and/or a polyphosphate.

[Claim 9] The epoxy resin constituent according to claim 1, 2, 3, 4, 5, or 6 characterized by the indispensable components of a non halogen system fire retardancy compound (C) being a boric acid and/or boric-acid zinc.

[Claim 10] The epoxy resin constituent according to claim 1, 2, 3, 4, 5, or 6 with which the indispensable component of a non halogen system fire retardancy compound (C) is characterized by being at least one or more sorts of compounds chosen from a melamine, a melamine system derivative, guanidine, and a guanidine system derivative.

[Claim 11] The epoxy resin constituent according to claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, or 10 whose inorganic hydrate (D) is a magnesium hydroxide, an aluminum hydroxide, or a calcium hydroxide.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-331033

(43)公開日 平成7年(1995)12月19日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 63/00	N J M			
C 0 8 K 3/32	K A G			
3/38	K A H			
5/3477	K B N			
5/49	K B Y			

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平6-133427	(71)出願人	000002141 住友ベークライト株式会社 東京都品川区東品川2丁目5番8号
(22)出願日	平成6年(1994)6月15日	(72)発明者	寺尾 賢 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住 友ベークライト株式会社内
		(72)発明者	柳沢 健一 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住 友ベークライト株式会社内

(54)【発明の名称】 強靱で難燃性良好なエポキシ樹脂組成物

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 エポキシ樹脂(A)100重量部に対し、分子内にエポキシ樹脂(A)及び下記のノンハロゲン系難燃性化合物(C)と親和性ないし反応性を有する官能基で変性されたポリオレフィン系樹脂、水添ブロック共重合体の変性物、3元ブロック共重合体の変性物又はアクリル系樹脂の変性物の中から選ばれた1種以上の変性樹脂(B)とフェノール樹脂、リン、窒素、ホウ素系化合物の中から選ばれた1種以上のノンハロゲン系難燃性化合物(C)との熔融反応物5~100重量部を配合し、熔融混練してなることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【効果】 成形品表面へのブリードが無く、高度の難燃性を有し且つ耐ヒートサイクル性が良好で、加工時や燃焼時に腐食性ガスや有害ガスの発生もない成形品が得られ強靱で難燃性良好なエポキシ樹脂組成物である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ樹脂(A)100重量部に対し、分子内にエポキシ樹脂(A)及び下記のノンハロゲン系難燃性化合物(C)と親和性ないし反応性を有する官能基で変性されたポリオレフィン系樹脂、少なくとも1個のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックよりなるブロック共重合体を水素添加して得られる水添ブロック共重合体の変性物、アクリル系樹脂を主体とするブロックと少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックよりなる3元ブロック共重合体の変性物又はアクリル系樹脂の変性物の中から選ばれた1種以上の変性樹脂(B)とフェノール樹脂、リン、窒素、ホウ素系化合物の中から選ばれた1種以上のノンハロゲン系難燃性化合物(C)との熔融反応物5~100重量部を配合し、熔融混練してなることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 エポキシ樹脂(A)100重量部に対し、20~80重量%の変性樹脂(B)と80~20重量%のノンハロゲン系難燃性化合物(C)との熔融反応物5~100重量部及び無機水和物(D)30~160重量部配合し熔融混練してなることを特徴とする請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項3】 エポキシ樹脂(A)100重量部に対し、20~80重量%変性樹脂(B)と80~20重量%のノンハロゲン系難燃性化合物(C)との組成物に対して変性樹脂(B)とノンハロゲン系難燃性化合物(C)との反応を促進するイミダゾール類、アミン類及びその誘導体、有機ホスフィン類及びその誘導体の中から選ばれた少なくとも1種以上の触媒(E)0.01~5重量%配合してなる熔融反応物5~100重量部配合し、熔融混練してなる請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項4】 エポキシ樹脂(A)100重量部に対し、20~80重量%の変性樹脂(B)と80~20重量%のノンハロゲン系難燃性化合物(C)との組成物に対してエポキシ変性樹脂(B)とノンハロゲン系難燃性化合物(C)との反応を促進する触媒(E)0.01~5重量%配合してなる熔融反応物5~100重量部、及び無機水和物(D)30~160重量部配合し、熔融混練してなる請求項2記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項5】 エポキシ樹脂(A)がビスフェノールA型エポキシ樹脂又はノボラック型エポキシ樹脂である請求項1、2、3又は4記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項6】 変性樹脂(B)の官能基がエポキシ基、又はカルボン酸無水物基である請求項1、2、3、4又は5記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項7】 ノンハロゲン系難燃性化合物(C)の必須成分がフェノールノボラック樹脂であることを特徴と

する請求項1、2、3、4、5又は6記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項8】 ノンハロゲン系難燃性化合物(C)の必須成分がリン酸エステル及び/又はポリリン酸塩であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5又は6記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項9】 ノンハロゲン系難燃性化合物(C)の必須成分がホウ酸及び/又はホウ酸亜鉛であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5又は6記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項10】 ノンハロゲン系難燃性化合物(C)の必須成分がメラミン、メラミン系誘導体、グアニジン、グアニジン系誘導体の中から選ばれた少なくとも1種以上の化合物であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5又は6記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項11】 無機水和物(D)が、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム又は水酸化カルシウムである請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9又は10記載のエポキシ樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、強靱で難燃性良好なエポキシ樹脂組成物及びその製造方法に関するもので、エポキシ樹脂成形材料、エポキシ樹脂粉末塗料、エポキシ樹脂積層板等の用途に有用なものである。

## 【0002】

【従来の技術】一般にエポキシ樹脂は機械的性質、耐熱性、電気的性質及び成形性などの点で優れた特性を有しており、電気用部品、自動車用部品、精密機械部品等の一般産業分野に広く使用されている。しかしながらこれらのエポキシ樹脂は比較的燃焼しやすいという欠点と脆いという欠点を有している。難燃性が要求されるテレビなどの電子、電機部品及び自動車のエンジンルーム内部品などの用途には適用が制限されるという問題がある。従ってエポキシ樹脂に対して優れた難燃性を賦与することが強く要求されている。このため種々のハロゲン化合物やリン化合物を添加する方法が数多く提案されているが、従来の難燃剤は優れた難燃性を賦与するものの、エポキシ樹脂が本来有する優れた機械的性質、電気的性質及び加工性などを低下させる点で満足できない。又、ハロゲン化合物は燃焼した際、有害ガスを発生する及び環境破壊の問題も有している。一方、脆さの改良については、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド等の熱可塑性樹脂あるいはNBR等のゴムとエポキシ樹脂とのアロイが検討されているが、これらの物は、強靱化の改良が不十分であり、流動性が低下する等極めて不満足な物であった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来技術では得られていない、成形材料あるいは積層板等の

用途に有用な流動性、難燃性が良好で、強靱なエポキシ樹脂組成物を提供することにある。

#### 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らはエポキシ樹脂とノンハロゲン系難燃性化合物について検討した結果、単純にブレンドする方法では、難燃性は改善されるが流動性、耐衝撃性、成形外観などの面で特性低下を招くという欠点が生じることが分かった。そこで更に鋭意検討した結果、変性樹脂(B)とノンハロゲン系難燃性化合物(C)とを溶融反応することにより、フェノール樹脂の脆さをカバーし、リン、窒素、ホウ素系化合物のブリードなどを改善し、従来の欠点であった流動性、耐衝撃性、成形外観などが改善されることを見だし本発明を完成させるに至った。即ち本発明は、エポキシ樹脂(A)100重量部に対して変性樹脂(B)とノンハロゲン系難燃性化合物(C)との溶融反応物5~100重量部を配合し、溶融反応してなることを特徴とするエポキシ樹脂組成物に関するものであり、好ましくは変性樹脂(B)とノンハロゲン系難燃性化合物(C)の反応を促進する触媒(E)0.01~5重量部配合し、溶融反応してなることを特徴とするエポキシ樹脂組成物に関するものである。更に好ましくは変性樹脂(B)、ノンハロゲン系難燃性化合物(C)及び触媒(E)とを予め溶融反応した後、エポキシ樹脂に配合し、溶融混練してなることを特徴とするエポキシ樹脂組成物の製造方法に関するものである。そして更にはエポキシ樹脂(A)100重量部に対し、20~80重量%の変性樹脂(B)と80~20重量%のノンハロゲン系難燃性化合物(C)との溶融反応物5~100重量部及び無機水和物(D)30~160重量部配合し溶融混練してなることを特徴とするエポキシ樹脂組成物である。

【0005】本発明の(A)成分として用いられるエポキシ樹脂は、1分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物で有ればいずれのものも使用でき、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等があり、これらのエポキシ樹脂の一種又は二種以上が使用される。

【0006】本発明の(B)成分である変性樹脂はノンハロ難燃化合物をエポキシ樹脂に配合した際に低下する耐衝撃性、流動性、成形外観を改善する働きを持つ大変重要な成分である。本発明の変性樹脂(B)としては、エポキシ基又はカルボン酸無水物基等の官能基を有する特定の熱可塑性樹脂が好適に使用される。本発明で用いられる分子内にエポキシ基を含有する変性樹脂は、特に限定するものでなく市販されているものであり、エチレンとグリシジルメタクリレートとの共重合体あるいはエチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体、エチレン・アクリレート共重合体、エチレン・メタクリレート共重合体とグリシジルメタクリレートとの3元共重合体、グリシジルメタクリレートと

グラフトしたプロピレン、エポキシ化スチレン-エチレン・ブチレン-スチレンブロック共重合体、エポキシ化スチレン-エチレン・プロピレン-スチレンブロック共重合体、エポキシ化メタクリレート-ブタジエン-スチレン共重合体、エポキシ化アクリル酸メチル等が例示される。本発明で用いられる分子内にカルボン酸無水物基を含有する変性樹脂は、特に限定するものでなく市販されているものであり、例えばエチレンと無水マレイン酸との共重合体あるいはエチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体、エチレン・アクリレート共重合体、エチレン・メタクリレート共重合体と無水マレイン酸の3元共重合体、無水マレイン酸変性スチレン-エチレン・ブチレン-スチレンブロック共重合体、無水マレイン酸変性スチレン-エチレン・プロピレン-スチレンブロック共重合体等が例示される。本発明の変性樹脂(B)には、官能基を有さないポリオレフィン系樹脂や熱可塑性エラストマーなどを50%以下の範囲内で併用しても良い。

【0007】本発明の(C)成分として用いられるフェノール樹脂は特に限定するものでなく市販されているものであり、例えば、フェノール類とホルマリンとをホルムアルデヒド/フェノール類のモル比が、0.5~1.0となるような配合比率で反応釜に仕込み、更にシュウ酸、塩酸、硫酸、トルエンスルホン酸等の触媒を加えた後加熱し、適当な時間還流反応を行った後、分離した水を除去するため真空脱水あるいは静置脱水し、更に残っている水と未反応のフェノール類を除去する方法により得ることができる。これらの樹脂あるいは複数の原料成分を用いることにより得られる共縮合フェノール樹脂は、単独あるいは二種以上組み合わせ用いられる。本発明の(C)成分として用いられるリン、窒素、ホウ素系化合物は、特に限定するものでなく一般に市販されているものであり、官能基としては、例えば水酸基、カルボキシル基、酸無水物基、アミノ基を有するものが好適に使用される。化合物の具体例としては、ポリリン酸、ポリリン酸アンモニウム、アミノ基、水酸基、又はカルボキシル基含有リン酸エステル等のリン系化合物、ホウ酸、ホウ酸亜鉛等のホウ素系化合物、メラミンあるいはメラミンシアヌレート化合物、メラミンリン酸塩、メラミンボレート等のメラミン系誘導体、グアニジンあるいはスルファミン酸グアニジン、リン酸グアニジン等のグアニジン系誘導体等が挙げられる。

【0008】本発明の(D)成分として用いられる無機水和物は特に限定されるものではなく市販されているものである。例えば、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウムなどが挙げられる。そしてその添加量としては、エポキシ樹脂(A)100重量部に対し、20~80重量%の変性樹脂(B)と80~20重量%のノンハロゲン系難燃性化合物(C)との溶融反応物5~100重量部及び無機水和物(D)30~16

5

0重量部配合することが好ましい。添加量が30重量部未満では難燃効果がなく、160重量部を超えると成形性が悪くなる。

【0009】本発明で(E)成分として用いられる変性樹脂(B)とノンハロゲン系難燃性化合物(C)との反応を促進する触媒は特に限定するものでなく市販されているものであり、例えば、イミダゾール類ではジメチルイミダゾール、アミン類及びその誘導体ではジアザビシクロウンデンゼン、ジメチルベンジルアミン、有機ホスフィン類及びその誘導体ではトリフェニルホスフィン等

が挙げられる。  
【0010】本発明のエポキシ樹脂組成物は、(A)成分のエポキシ樹脂、(B)成分の変性樹脂と(C)成分のノンハロゲン系難燃性化合物を一括投入し加圧ニーダーやバンバリーミキサー等で100~200℃、10~30分間熔融混練する方法、又は(B)成分の変性樹脂と(C)成分のノンハロゲン系難燃性化合物を予め100~300℃、10~30分間熔融混練した後、(A)成分のエポキシ樹脂を添加し更に熔融混練する方法により得られるが、後者の方が(B)成分の変性樹脂と

(C)成分のノンハロゲン系難燃性化合物が選択的に混ざり合う為より好ましい。本発明のエポキシ樹脂組成物において(A)成分のエポキシ樹脂100重量部に対し(B)成分の変性樹脂と(C)成分のノンハロゲン系難燃性化合物との熔融反応物を5~100重量部の範囲で配合しなければならない。(B)成分の変性樹脂と

(C)成分のノンハロゲン系難燃性化合物との熔融反応物が5重量部を下回ると難燃性、耐衝撃性の改善効果が不十分となり、100重量部を上回ると流動性が低下する。(B)成分の変性樹脂と(C)成分のノンハロゲン系難燃性化合物との配合比率は80:20~20:80の範囲内が好ましい。(C)成分のノンハロゲン系難燃性化合物の割合が80wt%を上回ると耐衝撃性の改善が不十分となり、20wt%を下回ると難燃性の改善効果が不十分となる。又、変性樹脂(B)とノンハロゲン系難燃性化合物(C)との反応を促進する触媒(E)が0.01重量部を下回ると反応を促進する効果が不十分となり、5重量部を越えてもその効果はあまり変わらない。

【0011】このように本発明のエポキシ樹脂組成物は、(A)成分のエポキシ樹脂の特性の低下をほとんど招くことなく難燃性、耐衝撃性を向上する効果を有しているが、その理由として、(B)成分の変性樹脂と(C)成分のノンハロゲン系難燃性化合物が反応することにより(C)成分が(B)成分に包まれた形になるためブリードが防止され、又、更に(A)成分のエポキシ樹脂と(B)成分の変性樹脂が反応することにより、一分子中にエポキシ樹脂(A)に親和性を有する成分及び変性樹脂(B)に親和性を有する成分を有する相溶化機能を持つ化合物が生成し、エポキシ樹脂中に柔らかく樹

6

脂を強硬化するのに有効な変性樹脂(B)に包まれた難燃性良好な(C)成分のノンハロゲン系難燃性化合物がミクロ分散することが可能になったためと考えられる。本発明のエポキシ樹脂組成物には、更に用途、目的に応じて他の配合剤、例えばシリカ、タルク、マイカ、炭酸カルシウム、ワラスナイトのような無機充填剤、カップリング剤あるいはガラス繊維、カーボン繊維等のような補強剤、難燃助剤、制電剤、安定剤、顔料、離型剤、エラストマー等の耐衝撃改良剤等を配合することができる。本発明のエポキシ樹脂組成物は通常のエポキシ樹脂成形品に用いられている加工方法、例えば射出成形や押出成形等により、容易に成形品に加工される。

【0012】

【実施例】以下実施例により、本発明を説明するが、これは単なる例示であり、本発明はこれに限定されるものではない。

(実施例1~4、比較例1~6) 製造方法としては、エポキシ樹脂(A)、変性樹脂(B)、ノンハロゲン系難燃性化合物(C)及び無機水和物(D)を一括投入し、ニーダーで150℃、30分間熔融混練することにより変性エポキシ樹脂を得た。このようにして得られた変性エポキシ樹脂に硬化剤を配合した後十分に混合し、さらに80~100℃でロール混練し、冷却した後粉碎することにより成形材料を得た。その後この材料をトランスファー成形機(成形条件150℃、硬化時間2分間)で成形を行い、その後150℃で30分間後硬化し、評価用サンプルを作成した。成形物についてについて燃焼試験、ヒートサイクル及び成形外観の評価を行った。燃焼試験はUnderwriters Laboratories社の安全標準UL94(○:燃焼時間10秒以内 △:10秒以上燃焼 ×:全焼)によって測定した結果である。ヒートサイクル性については、30×25×5mmの成形品の底面に25×25×3mmの銅板を埋め込み、-40℃と+200℃の恒温槽に各30分ずつ入れ、100サイクル繰り返した後の樹脂クラックを調べた。又、成形外観については、目視で判定した。これらの配合及び評価結果は表1及び表2のとおりである。

【0013】(実施例5~8、比較例7~10)

\* 予め熔融反応させる場合の製造例1

表3に示した配合により予め熔融反応させる場合は、所定の変性樹脂(B)とノンハロゲン系難燃性化合物(C)とを加圧ニーダーに一括投入し150~300℃、10~30分間熔融反応させることにより得た。このようにして得られた反応物にエポキシ樹脂に硬化剤を配合した後十分に混合し、さらに80~100℃でロール混練し、冷却した後粉碎することにより成形材料を得た。その後実施例1と同様に評価を行い、その結果を表5及び表6に示した。

(実施例9~13、比較例11~15)

\* 予め熔融反応させる場合の製造例2

表4に示した配合により予め熔融反応させる場合は、変性樹脂(B)、ノンハロゲン系難燃性化合物(C)及び触媒(E)を加圧ニーダーに一括投入し、150~300℃、10~30分間熔融反応させることにより得た。このようにして得られた反応物にエポキシ樹脂に硬化剤を配合した後十分に混合し、さらに80~100℃でロール混練し、冷却した後粉碎することにより成形材料を得た。その後実施例1と同様に評価を行い、その結果を表7及び表8に示した。変性樹脂(B)とノンハロゲン系難燃性化合物(C)との反応は、反応前後でのエポキシ基、無水マレイン酸基の赤外吸収スペクトルピーク強度の相違により確認した。

【0014】(A)成分のエポキシ樹脂としては、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(EP-1:日本化薬(株)製 EOCN 1020)、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(EP-2:油化シェルエポキシ(株)製 エピコート1055)を使用した。

(B)成分としては、エポキシ変性ポリオレフィン樹脂ボンドファースト 20M[EP-PO;住友化学工業\*

表 1

	実 施 例			
	1	2	3	4
配合(重量部)				
EP-1	100		100	
EP-2		100		100
PN	21	16	25	9
EP-PO	9		25	
MAH-SEBS		24		21
水酸化マグネシウム	100	100		
水酸化アルミニウム			100	100
DICY	3	3	3	3
特性				
UL94 1回目着火	○	○	○	○
2回目着火	○	○	○	○
熔融液滴	無	無	無	無
ヒートサイクル性試験	0/20	1/20	1/20	0/20
成形外観	○	○	○	○

【0016】

表 2

	比 較 例					
	1	2	3	4	5	6
配合(重量部)						
EP-1	100		100		100	
EP-2		100		100		100
PN			40		90	2
EP-PO				40	20	
MAH-SEBS						2
水酸化マグネシウム	100	100	100			

\* (株)製]、無水マレイン酸変性スチレン-エチレン・ブチレン-スチレンブロック共重合体タフテック M-1913[MAH-SEBS;旭化成工業(株)製]を使用した。

(C)成分としては、ストレートフェノールノボラック樹脂[PN;住友デュレズ(株)製 スミライトレジ PR-51470]、アミノ基含有リン酸エステル[AA-1000 日本曹達(株)製]、水酸基含有リン酸エステル[CR-757 大八化学(株)製]、リン酸メラミン[MPP-A (株)三和ケミカル製]を使用した。

(D)成分としては、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムを使用した。

(E)成分としては、トリフェニルホスフィン(TPP)を使用した。

又、変性エポキシ樹脂の硬化剤としては、ジシアンジアミド(DICY)を用いた。

【0015】

9						
水酸化アルミニウム				100	100	100
DICY	3	3	3	3	3	3
特性						
UL94 1回目着火	×	×	○	×	○	×
2回目着火	×	×	×	×	×	×
溶融液滴	有	有	無	有	無	有
ヒートサイクル性試験	20/20	20/20	20/20	2/20	19/20	14/20
成形外観	○	○	△	○	×	○

【0017】

表 3

	反 応 物			
	A	B	C	D
配合 (重量部)				
EP-PO	80	80		
MAH-SEBS			60	60
PN	20	20	40	40
TPP		0.1		0.1
PX-201		30		
ホウ酸				30

【0018】

表 4

	反 応 物				
	E	F	G	H	I
配合 (重量部)					
EP-PO	50	50	50		
MAH-SEBS				40	40
AA-100	50				
CR-757		50	50		
MPP-A				60	60
PN			20		20
TPP		1	1		1

【0018】

表 5

	実 施 例			
	5	6	7	8
配合 (重量部)				
EP-1	100	100		
EP-2			100	100
反応物A	20			
反応物B		20		
反応物C			40	
反応物D				40
水酸化マグネシウム	100	100		
水酸化アルミニウム			100	100
DICY	3	3	3	3
特性				
UL94 1回目着火	○	○	○	○

(7)

特開平7-331033

11

2回目着火	△	○	○	○
熔融液滴	無	無	無	無
ヒートサイクル性試験	0/20	0/20	0/20	0/20
成形外観	○	○	○	○

【0019】

表 6

		比較例			
		7	8	9	10
配合(重量部)					
EP-1		100		100	
EP-2			100		100
反応物A				2	
反応物B					110
反応物C		110			
反応物D			2		
水酸化マグネシウム		100	100		
水酸化アルミニウム				100	100
DICY		3	3	3	3
特性					
UL94	1回目着火	○	×	×	○
	2回目着火	○	×	×	○
	熔融液滴	無	有	有	無
	ヒートサイクル性試験	12/20	19/20	20/20	16/20
	成形外観	△	○	○	△

【0020】

表 7

		実施例				
		9	10	11	12	13
配合(重量部)						
EP-1		100	100	100		
EP-2					100	100
反応物E		30				
反応物F			30			
反応物G				30		
反応物H					30	
反応物I						30
DICY		3	3	3	3	3
特性						
UL94	1回目着火	○	○	○	○	○
	2回目着火	△	△	△	△	△
	熔融液滴	無	無	無	無	無
	ヒートサイクル性試験	0/20	0/20	1/20	0/20	0/20
	成形外観	○	○	○	○	○

【0021】

表 8

		比較例				
		11	12	13	14	15

(8)

特開平7-331033

13				14
配合(重量部)				
EP-1	100		100	
EP-2		100		100 100
反応物E	3			
反応物F		110		
反応物G			3	
反応物H				110
反応物I				110
DICY	3	3	3	3 3
特性				
UL94 1回目着火	×	×	×	○ ○
2回目着火	×	×	×	○ ○
熔融液滴	有	有	有	無 無
ヒートサイクル性試験	20/20	17/20	20/20	16/20 19/20
成形外観	○	△	△	○ ○

【0022】表から明らかなように、本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂の特徴を維持したまま難燃性、耐衝撃性が顕著に改善された新規な材料である。即ち、本発明の強靱で難燃性良好なエポキシ樹脂組成物 \*

\*は、成形品表面へのブリードが無く、高度の難燃性を有し且つ耐ヒートサイクル性が良好で、加工時や燃焼時に腐食性ガスや有害ガスの発生もない成形品が得られ強靱で難燃性良好なエポキシ樹脂組成物である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 23/00	L B Z			
33/06	L J A			
53/00	L L X			
61/06	L M U			